

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 872 512 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
21.10.1998 Patentblatt 1998/43

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08J 7/18**, A61L 29/00

(21) Anmeldenummer: 98105279.8

(22) Anmeldetag: 24.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 14.04.1997 DE 19715449

29.07.1997 DE 19732586

09.12.1997 DE 19754565

(71) Anmelder:

HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Ottersbach, Peter, Dr.  
51570 Windeck (DE)
- Inhester, Martina  
45699 Herten (DE)

(54) **Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymersubstraten durch Pffropfpolymerisation**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymersubstraten mittels photochemisch induzierter Pffropfpolymerisation, bei dem das Polymersubstrat zunächst mit einem Thermoinitiator und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren vorbehandelt und dann auf das vorbehandelte Polymersubstrat mindestens ein aliphatisch ungesättigtes Monomer polymerisiert wird. Das Polymersubstrat kann z.B. aus einem Polyamid, Polyurethan, Polyetherblockamid, Polyesteramid oder -imid, PVC, Polysiloxan, Polymethacrylat oder Polyterephthallat bestehen. Die modifizierten Polymersubstrate können zur Herstellung von medizintechnischen Erzeugnissen oder von Hygieneartikeln dienen.

EP 0 872 512 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymer substraten durch kontrollierte, mittels elektromagnetischer Strahlung oder thermisch induzierter Pffropfpolymerisation aliphatisch (oder olefinisch) ungesättigter Verbindungen. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der modifizierten Polymer substrate zur Herstellung von Erzeugnissen sowie die Erzeugnisse als solche.

### 1. Stand der Technik

Die Modifizierung von Kunststoffoberflächen, speziell von technisch genutzten Produkten, ist von großem wirtschaftlichen Interesse. Als technisch und wirtschaftlich bedeutend hat sich in diesem Zusammenhang vor allem die Pffropfpolymerisation aliphatisch ungesättigter Monomere erwiesen, da hierdurch neue Verwendungsmöglichkeiten für bereits im Markt etablierte Standardkunststoffe gefunden werden können. Durch die Veränderungen der Kunststoffoberflächen können auf eine effiziente und ökonomische Art Produkte mit auf den speziellen Einsatzzweck optimierten Grenzflächeneigenschaften hergestellt werden. Diese veränderten Eigenschaften können unter anderem zu hydrophilisierenden, schmutzabweisenden, bedruckbaren, lösemittelbeständigeren und flammhemmenden Oberflächen führen. Einen Überblick über die vielfältigen Möglichkeiten zur Eigenschaftsveränderung synthetischer Polymere durch photoinduzierte Pffropfungen liefert Arthur, Jr. J. C. in Dev. Polymer Photochem. 2 (1982) 39.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um die Oberflächen von Polymeren durch Pffropfpolymerisationen zu modifizieren. Im allgemeinen geht der Pffropfreaktion eine Aktivierung der entsprechenden Oberfläche voraus, d.h. es werden entweder vor der eigentlichen Pffropfung oder auch zeitgleich mit ihr reaktive Zentren auf der Oberfläche des Substrats erzeugt, die im weiteren Verlauf der Reaktion als Ausgangspunkte für die eigentliche Polymerisation dienen. Diese Oberflächenaktivierung kann z.B. durch gamma-Strahlung, ultraviolette Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 180 nm, Plasmabehandlung, Ozonisierung, elektrische Entladungen, Flammenbehandlung, Makroinitiatoren oder Photoinitiatoren erfolgen.

Es ist aus US 4 189 364 bekannt, daß sich Polymeroberflächen durch Eintauchen in eine Lösung von 2-Hydroxyethylmethacrylat und -dimethacrylat und Bestrahlung mit einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle so modifizieren lassen, daß die neu erzeugte Oberfläche eine deutlich verbesserte Wasseraufnahme zeigt. Nachteilig an dieser Methode ist, daß sie das Vorhandensein einer aufwendigen und entsprechend kostspieligen  $^{60}\text{Co}$ -Quelle voraussetzt. Weiterhin ist die Art der von dieser Quelle ausgehenden Strahlung unspezifisch und nicht auf die Oberfläche des zu modifizierenden Substrates beschränkt, was zu unerwünschten Veränderungen der

mechanischen und chemischen Bulkigenschaften des Polymers führt.

Die Aktivierung einer Oberfläche mit ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge kleiner als 180 nm setzt die weitgehende Abwesenheit von Sauerstoff während der Aktivierungsphase voraus, da dieser bei der genannten Wellenlänge eine sehr starke Absorption zeigt. Da andererseits die Aktivierung durch diese Methode, die letztendlich auf Bildung oxidierter Reaktionsstellen beruht, einen Mindestpartialdruck an Sauerstoff voraussetzt, ist ein reproduzierbarer Aktivierungsschritt im Rahmen eines technischen Verfahrens nur unter großen Schwierigkeiten möglich. In diesem Zusammenhang bereitet auch die kontinuierliche Intensitätsabnahme entsprechender Bestrahlungsrohren große Probleme. Daneben ist eine unerwünschte Veränderung der Bulkigenschaften des Substrats durch die Bestrahlung nicht zu vermeiden, da bei derartig energiereicher Strahlung auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebrochen werden können.

Eine Plasmavorbereitung, wie in EP 0 574 352 beschrieben, stellt ebenfalls eine unter Vakuum ablaufende Methode dar, die das Verfahren praktisch auf einen Batch-Prozeß reduziert, d.h. eine kontinuierliche Prozeßführung stark erschwert. Weiterhin ist auch hier eine entsprechend aufwendige Geräteausstattung erforderlich. Zudem ist die Aktivierung aufgrund der Vielzahl an unabhängigen Plasmamparametern schwierig zu reproduzieren.

Die Ozonisierung einer Polymeroberfläche zur Bildung oxidierter Reaktionszentren, wie sie z.B. in US 4 311 573, US 4 589 964 oder EP 0 378 511 beschrieben wird, ist aufgrund der toxikologischen Bedenklichkeit und der Flüchtigkeit von Ozon nur unter Anwendung besonderer Schutzmaßnahmen durchzuführen. Die reproduzierbare Einstellung entsprechender Ozonkonzentrationen, um im Rahmen der Qualitätssicherung eines technologischen Prozesses die gleichbleibende Qualität der hergestellten Produkte sicherstellen zu können, erfordert aufwendige Kontrollmechanismen.

Elektrische Entladungen, wie sie z.B. im Rahmen einer Korona-Behandlung zur Oberflächenaktivierung eingesetzt werden, sind aufgrund der methodenspezifischen Anforderungen im allgemeinen nur auf großflächige Substrate mit einfacher Geometrie, wie Folienbahnen oder extrudierte Profile, anwendbar. Analoges gilt auch für die Flammenbehandlung von Polymeren, wobei in diesem Fall noch die stärkere thermische Belastung besonders exponierter Stellen des Substrats hinzukommt. Einen Vergleich beider Methoden mit denkbaren und bereits realisierten Anwendungen liefert z.B. Gerstenberg, K. W. in Coating 9 (1994) 324 und Coating 10 (1994) 355.

Weitere Möglichkeiten zur Erzeugung von aktivierten Oberflächen bietet die Aufbringung von Initiator-molekülen, wie Makroinitiatoren, oder von Photoinitiatoren.

Die Wirkung von Makroinitiatoren beruht darauf, daß vorgebildete Polymere mit reaktiven Gruppen auf

das zu modifizierende Substrat aufgebracht werden. Die Anbindung an das Substrat ist in diesem Fall rein physikalisch. Die eigentliche Pfpfropfung wird durch eine thermische oder photochemische Anregung der entsprechenden reaktiven Gruppen des Makroinitiators gestartet. Diese Methode setzt einerseits die Synthese von häufig nicht kommerziell erhältlichen Makroinitiatoren voraus, andererseits gelingt es nicht immer, die dauerhafte physikalische Anbindung des Makroinitiators an das jeweilige Substrat auch unter Lösemittel- und Temperatureinfluß zu gewährleisten.

Die Verwendung von Photoinitiatoren zur Pfpfropfung basiert im wesentlichen auf einer Kettenübertragung und ist universell anwendbar. Initiatorradikale oder Polymerradikale abstrahieren dabei vom jeweiligen Substrat z.B. Wasserstoff- oder Chloratome und bilden Makroradikale, die die Pfpfropfpolymerisation der zugesetzten Monomeren auslösen. Wie von H. G. Elias in Makromoleküle Bd. 1 (1990) 572 ff. beschrieben, ist die erreichbare Pfpfropfausbeute dabei jedoch durch die geringen Übertragungskonstanten von Polymerradikalen sehr niedrig.

Die Pfpfropfung von HDPE, LDPE und Polystyrol mit Acrylsäure und Benzophenon als Photoinitiator in der Gasphase, die von K. Allmer et al. in J. Polym. Sc., Part A, 26, 2099-2111 (1988) beschrieben wurde, ist ein solches Verfahren mit niedrigen Übertragungskonstanten. Zudem eignet es sich nicht für Monomere, wie Natriumstyrolsulfonat, die nicht in die Gasphase überführbar sind. Auch die Methode von S. Tazuke et al., beschrieben in ACS Symp. Ser. 121, 217-241 (1980), bei der das Polymersubstrat in eine den Photoinitiator und das Monomer enthaltende Lösung getaucht und bestrahlt wird, gehört zu den Verfahren, bei denen keine die Pfpfropfung fördernde Vorbehandlung des Substrats stattfindet und die daher niedrige Übertragungskonstanten aufweisen.

Dagegen wurden nach H. Kubota et al. I (J. Polym. Sc.: Polym. Ed. Lett., 19, 457-462 (1981)) PP- und LDPE-Filme mit einer Lösung vorbehandelt, die den Photoinitiator, nämlich wiederum Benzophenon oder Anthrachinon oder Benzoylperoxid, und Polyvinylacetat als Träger für den Photoinitiator enthielt. Dadurch wurde der Photoinitiator nach dem Entfernen des Lösemittels, nämlich Aceton oder Chloroform, auf der Substratoberfläche physikalisch fixiert. Methylmethacrylat wurde in der Gasphase und Acrylsäure sowie Methacrylsäure wurden in flüssiger Phase mit hohen Ausbeuten auf die vorbehandelten Substratoberflächen gepfpfropft. H. Kubota et al. II, J. Polym. Sc.: Polym. Ed. Lett., 20, 17-21 (1982), haben den Einfluß verschiedener Lösemittel auf die Gasphasen-Pfpfropfung der Monomeren auf wie beschriebenen vorbehandelte Substratoberflächen untersucht. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Mitverwendung eines Filmbildners, nämlich Polyvinylacetat, als Träger für den Photoinitiator. Zum einen ist es nicht ohne weiteres möglich, den Photoinitiator so homogen wie erwünscht in dem Filmbildner zu vertei-

len. Weiterhin ist es unvermeidlich, daß auch der Filmbildner auf das Substrat gepfpfropft wird, was die Einheitlichkeit der Beschichtung beeinträchtigt. Schließlich wird das Monomer nicht nur auf das zu modifizierende Substrat, sondern unvermeidlich auch auf den Filmbildner gepfpfropft, im Extremfall, je nach der Pfpfropfbarkeit des jeweiligen Substrats, praktisch ausschließlich auf den Filmbildner.

Z. P. Yao und B. Rånby haben ein kontinuierliches Verfahren beschrieben, bei dem Acrylamid oder Acrylsäure auf HDPE-Filme gepfpfropft wird. (J. Appl. Pol. Sci., 40 1647 (1990)). Dazu wird der Film durch eine Lösung von Monomer und Benzophenon als Photoinitiator in Aceton als Lösemittel geführt ("presoaking") und bestrahlt. Im Falle von Acrylamid wirkte zusätzlich sublimierender Acrylamiddampf bei der strahleninduzierten Pfpfropfung mit. Das Verfahren eignet sich zur Beschichtung von flächigen Gebilden, wie Filmen. Eine grundlegende Modifizierung einer regellos geformten Substratoberfläche ist nicht möglich. Weiterhin ist nachteilig, daß die Zeit für das "presoaking" und die Bestrahlungszeit starr aneinander gekoppelt sind, da das Verfahren kontinuierlich arbeitet. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß eine Thermostatisierung der "presoaking"-Lösung nicht vorgesehen ist. Das Verfahren ist unflexibel und verzichtet auf mehrere wichtige Freiheitsgrade. Eine optimale Abstimmung der für den Erfolg entscheidenden Parameter, nämlich Konzentration von Initiator, Monomer und Lösemittel, Temperatur der Lösung, Zeitdauer des "presoaking" und Zeitdauer der Bestrahlung, ist nicht möglich.

## 2. Kurzbeschreibung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfaches und ökonomisch optimiertes Verfahren zur Modifizierung von beliebig gestalteten Polymeroberflächen durch eine kontrollierte Pfpfropfpolymerisation mit beliebigen aliphatisch ungesättigten Monomeren zu entwickeln, das die Nachteile der beschriebenen Verfahren nicht zeigt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymer substraten mittels durch elektromagnetische Strahlung oder thermisch induzierter Pfpfropfpolymerisation (Pfpfropfung) mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers gelöst, bei dem das Polymersubstrat vor der Pfpfropfung mit einem Photoinitiator oder einem Thermoinitiator und dem mindestens einen aliphatisch ungesättigten Monomer vorbehandelt wird.

Bei einer bestimmten Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung erfolgt die Pfpfropfung unmittelbar, d. h. ohne weitere Maßnahmen, nach der Vorbehandlung. In diesem Fall wird also nur das zur Vorbehandlung eingesetzte Monomer bzw. die zur Vorbehandlung eingesetzte Monomerenmischung pfpfropfpolymerisiert (Variante A). Bei einer anderen Variante wird auf das vorbehandelte Polymersubstrat minde-

stens ein weiteres Monomer aufgebracht, das mit dem zur Vorbehandlung eingesetzten Monomer identisch oder von ihm verschieden sein kann, und dann werden das zur Vorbehandlung eingesetzte sowie das nachträglich aufgebrachte Monomer gemeinsam pfpfropfpolymerisiert (Variante B).

Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäß modifizierte Polymer-substrate zur Herstellung von medizintechnischen Erzeugnissen oder von Hygieneerzeugnissen, sowie die medizintechnischen Erzeugnisse und die Hygieneerzeugnisse als solche.

### 3. Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine bemerkenswerte Kombination von Vorteilen auf. Man erzielt mit beliebigen Monomeren auf chemisch sehr verschiedenartigen Substraten dichte und gleichmäßige Beschichtungen von hervorragender Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen einschließlich von Lösemitteln und Abriebkräften. Dazu bedarf es keiner aufwendigen Vakuumeinrichtungen. Die photochemisch induzierte (strahlungsinduzierte) Pfpfropfpolymerisation ermöglicht, unter sonst gleichen Bedingungen, kürzere Bestrahlungszeiten als die Pfpfropfpolymerisation ohne Vorbehandlung. Weiterhin kann die Aktivierungsenergie der photochemisch induzierten Polymerisation durch geeignete Wahl des Photoinitiators dem jeweiligen Polymersubstrat angepaßt werden, so daß unerwünschte Veränderungen der mechanischen oder chemischen Eigenschaften des Substrats vermieden werden. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu modifizierenden Kunststoffoberflächen müssen keine bestimmte Topographie aufweisen; Objekte mit einer dreidimensional geprägten Struktur eignen sich ebenso gut wie glatte Flächen. Dies ist insbesondere bei der nachträglichen Modifizierung von vorgefertigten Gegenständen von Vorteil. Ein besonderer Vorteil der thermisch induzierten Pfpfropfpolymerisation nach der Erfindung besteht darin, daß die thermische Induzierung der Pfpfropfung, z.B. mittels Infrarotstrahlen oder Mikrowellen, billiger ist als die Initiierung mit UV-Strahlen im bevorzugten Bereich von 200 bis 400 nm und zudem auch Zonen erreicht, die für UV-Strahlen unzugänglich sind, z.B. im Inneren von geformten Hohlräumen. Besonders bei Induzierung der Pfpfropfpolymerisation durch Mikrowellenstrahlung lassen sich auch kleinste geformte Hohlräume, wie die Innenlumen von Schläuchen, z.B. Blutschläuchen oder Kathetern, effizient und ökonomisch modifizieren.

### 4. Beschreibung der Erfindung

#### 4.1 Polymersubstrate

Zu den polymeren Substraten, deren Oberflächen erfindungsgemäß modifiziert werden, zählen Homo-

und Copolymere, beispielsweise Polyolefine, wie Polyethylen (HDPE und LDPE), Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren, natürliche Kautschuke und Polyethylen-co-propylen; halogenhaltige Polymere, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polychloropren und Polytetrafluorethylen; Polymere und Copolymere aus vinylaromatischen Monomeren, wie Polystyrol, Polyvinyltoluol, Polystyrol-co-vinyltoluol, Polystyrol-co-acrylnitril, Polystyrol-co-butadien-co-acrylnitril; Polykondensate, beispielsweise Polyester, wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat; Polyamide, wie Polycaprolactam, Polylaurinlactam und das Polykondensat aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure; Polyetherblockamide, z.B. aus Laurinlactam und Polyethylenglykol mit durchschnittlich 8, 12 oder 16 Ethylenoxygruppen; weiterhin Polyurethane, Polyether, Polycarbonate, Polysulfone, Polyetherketone, Polyesteramide und -imide, Polyacrylnitril, Polyacrylate und -methacrylate. Auch Blends aus zwei oder mehr Polymeren oder Copolymeren lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren an der Oberfläche modifizieren, ebenso wie Kombinationen aus verschiedenen Polymeren, die durch Verkleben, Verschweißen oder Zusammenschmelzen miteinander verbunden sind, einschließlich der Übergangsstellen.

#### 4.2 Olefinisch ungesättigte Monomere

Für das Verfahren eignen sich die verschiedenartigsten Monomere mit mindestens einer olefinischen Doppelbindung, auch solche, die nicht oder nur schwierig in die Gasphase überführbar sind. Von der Art ihrer funktionellen Gruppen hängt es ab, in welchem Sinne die Oberflächen der Polymersubstrate modifiziert werden, z.B. hydrophil, hydrophob, lösemittelbeständiger, schmutzabweisend, bakterienabweisend, zellproliferationshemmend usw. Die Monomere können, wie erwähnt, in zwei Phasen des erfindungsgemäßen Verfahrens angewandt werden, zunächst bei der Vorbehandlung des Polymersubstrats und gegebenenfalls zusätzlich nach der Vorbehandlung und vor der Pfpfropfpolymerisation. Die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf die Monomeren für beide Phasen.

Geeignete monoolefinische Monomere sind z.B. Acryl- oder Methacrylverbindungen der allgemeinen Formel



sowie Acrylamide und Methacrylamide der allgemeinen Formel



wobei R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Metallatom

oder einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder einen solchen Kohlenwasserstoffrest, der durch Carboxylgruppen, Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen, Alkylaminogruppen, Alkoxygruppen, Halogene, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Dialkylaminogruppen, Phosphatgruppen, Phosphonatgruppen, Sulfatgruppen, Carboxamidogruppen, Sulfonamidogruppen, Phosphonamidogruppen oder Kombinationen dieser Gruppen derivatisiert ist, bezeichnen.

Weitere geeignete monoolefinische Monomere sind Vinylverbindungen der allgemeinen Formeln



oder



und Malein- und Fumarsäurederivate der allgemeinen Formel



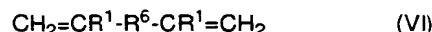
wobei die Substituenten

$R_4$  gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aromatischen Rest oder eine Methylgruppe bezeichnen oder die gleiche Bedeutung wie  $R_2$  haben und  $R_5$  für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Hydroxylgruppe steht, dieselbe Bedeutung wie  $R_2$  hat oder eine Ethergruppe der Formel  $-OR_2$ , in der  $R_2$  wie zuvor definiert ist, bezeichnet.

Bevorzugte, unter die Formeln I bis V fallende Monomere für das Verfahren nach der Erfindung sind

- Carboxyl- oder Carboxylatgruppen enthaltende Monomere, insbesondere (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und deren entsprechende Derivate,
- Sulfonatgruppen enthaltende Monomere,
- Hydroxylgruppen enthaltende Monomere,
- Amino- oder Ammoniumgruppen enthaltende Monomere sowie
- Phosphatgruppen enthaltende Monomere.

Auch Monomere mit zwei olefinischen Doppelbindungen der allgemeinen Formel



in  $R^6$  eine zweiwertigen organischen Rest bezeichnet und  $R^1$  die angegebene Bedeutung hat, eignen sich zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie

werden vorzugsweise in Verbindung mit monoolefinischen Monomeren eingesetzt, zweckmäßig in Mengen von 0,5 bis 10 Molprozent, bezogen auf die monoolefinischen Monomere, wodurch vernetzte Pfropfcopolymere entstehen.

Von den geeigneten monoolefinischen Monomeren I bis V seien z.B. erwähnt: (Meth)acrylsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, tert.-Butylaminoethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureamid, (Meth)acrylnitril, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Natriumstyrolsulfonat, Natriumvinylphosphonat, Natriumvinylstyrolsulfonat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurediethylester, Maleinsäureimid, Fumarsäure und Fumarsäurediethylester

Beispiele für geeignete diolefinische Monomere VI sind u.a. 1,4-Butandiol(meth)acrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykol(600)-diacrylat, N,N-Methylenbisacrylamid und Divinylbenzol.

### 4.3 Photoinitiatoren

Als Polymerisationsinitiatoren lassen sich alle gängigen Photoinitiatoren verwenden, wie Benzoin, Benzilketale,  $\alpha$ -Hydroxyketone, Peroxide, Azoverbindungen, Azoxyverbindungen, Diazosulfonate, Diazosulfone, Diazothioether, Diacyldiazomethane, Diarylsulfide, heteroaromatisch substituierte Disulfide, Diarylsulfide, Tetraalkylthiuramdisulfide, Dithiocarbonate oder Dithiocarbamate. Im einzelnen seien Benzophenon, Acetophenon, Fluoren, Benzaldehyd, Propiophenon, Anthrachinon, Carbazol, 3- oder 4-Methylacetophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, Allylacetophenon, 2,2'-Diphenoxyacetophenon, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinpropylether, Benzoinacetat, Benzoinphenylcarbamate, Benzoinacrylat, Benzoinphenylether, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, Azobisisobutyronitril, Phenyldisulfid, Acylphosphanoxide oder Chlormethylanthrachinon sowie Kombinationen hiervon genannt. Bevorzugte, besonders kurze Bestrahlungszeiten ermöglichende Photoinitiatoren sind Benzoin, Benzoinderivate, Benzilketale und  $\alpha$ -Hydroxyketone.

### 4.4 Thermoinitiatoren

Unter Thermoinitiatoren im Sinne dieser Erfindung werden Verbindungen verstanden, die beim Erhitzen unter Bildung freier Radikale zerfallen, die ihrerseits die Pfropfpolymerisation auslösen. Von den geeigneten Verbindungsklassen seien beispielsweise genannt: Azoverbindungen, Peroxide, Hydroperoxide, Perester,

Persulfate, Peroxycarbonate, Ketonperoxide, Disulfide sowie Dibenzylderivate bzw. Kombinationen dieser Verbindungen. Diese Thermoinitiatoren sind gut bekannt, und viele sind im Handel erhältlich.

#### 4.5 Vorbehandlung der Polymersubstrate

Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß das Polymersubstrat zunächst mit einem Photoinitiator oder einem Thermoinitiator und mindestens einem Monomer vorbehandelt wird. Dabei wird der Initiator zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Monomer, eingesetzt (Mengen für beide Initiatoren gleich). Die Wahl des Initiators und des Monomers richtet sich u.a. nach der Löslichkeit dieser Komponenten ineinander und der chemischen Natur des Polymersubstrats. Das Monomer muß das Polymersubstrat anquellen können und damit die Penetration des Initiators in die oberflächennahen Zonen des Polymersubstrats ermöglichen. Ob das für die Vorbehandlung verwendete Monomer die erwünschten oberflächenmodifizierenden Eigenschaften vermittelt, spielt zumindest bei der Ausführungsform des Verfahrens keine Rolle, bei der man nach der Vorbehandlung ein weiteres Monomer aufbringt (Variante B) und dieses zusammen mit dem zur Vorbehandlung verwendeten Monomer auf die Substratoberfläche pfpolymerisiert. Man kann also durchaus mit einem Monomer vorbehandeln, das das Polymersubstrat gut anquillt und den Initiator gut löst und penetrieren läßt, aber nicht die letztlich gewünschten modifizierenden Eigenschaften vermittelt, und in der Pfpophase mit einem weiteren Monomer arbeiten, das den betreffenden Initiator nicht oder nicht gut löst, aber die gewünschten Eigenschaften ergibt. Die optimalen Kombinationen von Substratpolymer, Initiator und Monomer für die Vorbehandlung lassen sich durch orientierende Versuche unschwer ermitteln. Beispielsweise sind (Meth)acrylsäure und/oder ihre Ester in Verbindung mit Azobisisobutyronitril gut für die Vorbehandlung von Polyamid-, Polyurethan-, Polyetherblockamid- oder Polyesteramid- oder -imid-Substraten geeignet.

Es ist zweckmäßig, daß die Mischung zur Vorbehandlung des Polymersubstrats zumindest im wesentlichen aus dem Initiator und mindestens einem Monomer besteht. Die Mischung kann also ausschließlich aus den genannten Bestandteilen bestehen oder eine definierte Menge, z.B. bis zu 80 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung eines Lösemittels enthalten. Bei Thermoinitiatoren kann der Gehalt an Lösemittel vorteilhaft bis zu 50 Gewichtsprozent, bei Photoinitiatoren bis zu 40 und insbesondere bis zu 20 Gewichtsprozent betragen. Die Mitverwendung eines Lösemittels ist zweckmäßig, wenn sich das Monomer und der Initiator nicht oder nicht gut zu einer homogenen Mischung oder Lösung mischen lassen oder das Substrat mit dem Monomer allein zu stark quillt. Insbesondere für eine

nachträgliche Modifizierung von englumigen Hohlräumen ist es von entscheidender Bedeutung, daß eine zu starke Quellung, verbunden mit einer Volumenexpansion des zu modifizierenden Materials und einer Verkleinerung des Lumens, vermieden wird. Geeignete Lösemittel sind z.B. Wasser, Aceton, Methyläthylketon, Butanon, Cyclohexanon, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Dichlormethan, Trichlormethan, Ethylacetat, Propylacetat, Amylacetat, Acetonitril oder homogene Mischungen aus mehreren dieser Stoffe. Die optimale Art und Menge des Lösemittels lassen sich für eine bestimmte Aufgabenstellung durch orientierende Versuche unschwer ermitteln.

Die Behandlung des Polymersubstrats mit dem Initiator und dem Monomer soll so erfolgen, daß die Oberfläche des Polymersubstrats leicht quillt. Die Behandlungsdauer hängt von der jeweiligen Kombination von Polymersubstrat, Initiator und Monomer sowie von der Temperatur ab. Sie braucht nur 1 bis 10 Sekunden zu betragen und beträgt vorteilhaft 1 bis 5 Sekunden. Die optimalen Temperaturen und Behandlungszeiten lassen sich unschwer durch orientierende Versuche ermitteln; typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen aufgezeigt. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung des Polymersubstrats mit einem Thermoinitiator und dem mindestens einen aliphatisch ungesättigten Monomer bei einer Temperatur von -20 bis 200°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 80°C und insbesondere bei 10 bis 60°C. Bei Verwendung eines Photoinitiators liegen die bevorzugten Behandlungstemperaturen bei 10 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 80°C und insbesondere bei 30 bis 60°C.

Lösungen aus oder mit dem Monomer und dem Initiator zur Behandlung des Polymersubstrats können durch übliche Beschichtungsverfahren, wie Aufsprühen, Bestreichen oder Tauchen, auf das Polymersubstrat aufgebracht werden.

In vielen Fällen ist es zweckmäßig, vor der Pfpolymerisation von dem vorbehandelten Substrat oberflächlich anhaftendes Monomer und anhaftenden Initiator zu entfernen. Dies kann z.B. durch kurzzeitiges Tauchen (zweckmäßig einige Sekunden bis zu etwa einer Minute) in ein geeignetes Lösemittel (wie zuvor beschrieben) geschehen. Alternativ kann man das vorbehandelte Substrat mit Lösemittel abspülen. Wenn man auf diese oder jene Weise anhaftendes Monomer und anhaftenden Initiator entfernt, erhält man bei der Pfpolymerisation eine in noch höherem Maße extraktionsbeständige und homogene Beschichtung.

#### 4.7 Aufbringen weiterer Monomere

Gemäß der Variante B wird nach der Vorbehandlung, gegebenenfalls nach Entfernung von anhaftendem Monomer und Initiator, mindestens ein weiteres

olefinisch ungesättigtes Monomer auf die Substratoberfläche aufgebracht. Dies ist dann erforderlich, wenn für die Vorbehandlung ein Monomer eingesetzt wurde oder werden mußte, das für sich dem Polymersubstrat nicht die gewünschten Eigenschaften erteilt. Für manche Anwendungen ist auch die größere Schichtdicke vorteilhaft, die man auf diese Weise erzielt. Die Auswahl der nach der Vorbehandlung aufgetragenen weiteren Monomeren hängt von der gewünschten Art der Modifizierung der Oberfläche des Polymersubstrats ab. So ergeben z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat oder vinylierte Saccharide hydrophilisierte Oberflächen.

Die weiteren Monomere können wiederum durch übliche Beschichtungsverfahren, wie Aufsprühen, Bestreichen oder Tauchen, auf das Polymersubstrat aufgebracht werden. Wenn die Monomere gelöst sind, z.B. in einem der zuvor genannten Lösemittel, kann man das Lösemittel vor oder während der Pfropfung verdampfen lassen.

#### 4.8 Pfropfpolymerisation

Die Pfropfpolymerisation der Monomeren wird durch Erhitzen des Substrats ausgelöst, wenn ein Thermoinitiator verwendet wurde, und durch Bestrahlen bei Verwendung eines Photoinitiators. Das Polymersubstrat kann, wie beschrieben, lediglich vorbehandelt (Variante A) oder zusätzlich mit mindestens einem weiteren Monomer versehen sein (Variante B). Statt die weiteren Monomere, wie erwähnt, nach üblichen Beschichtungsverfahren aufzubringen, kann man auch das Aufbringen der Monomeren mit der Pfropfung verbinden, indem man das vorbehandelte Substrat in eine erhitzte Lösung des Monomers taucht. Als Lösemittel sind wiederum die für die Vorbehandlung brauchbaren Lösemittel geeignet. Man arbeitet im allgemeinen mit Lösungen, die 2 bis 50 Gewichtsprozent Monomer enthalten. Das vorbehandelte Polymersubstrat steht in Kontakt mit einer flüssigen Phase, nämlich dem Monomer bzw. dessen Lösung. Es kann also getaucht oder mit dem Monomer bzw. dessen Lösung beschichtet sein.

Bei Verwendung eines Photoinitiators wird die Pfropfpolymerisation der Monomeren im allgemeinen durch elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 180 bis 1.200 nm, bevorzugt von 200 bis 800 nm und insbesondere von 200 bis 400 nm induziert. Strahlung in diesem Wellenlängenbereich ist relativ weich und greift in aller Regel das Polymersubstrat nicht an. Man arbeitet z.B. mit einem Excimer-UV-Strahler der Fa. Heraeus, D-63801 Neuostheim mit kontinuierlicher Strahlung, z.B. mit XeCl oder XeF als Strahlermedium. Im Prinzip sind auch Quecksilberdampflampen mit breitem UV-Spektrum und Strahlungsanteilen im sichtbaren Bereich bzw. in den obengenannten Bereichen brauchbar. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 60 bis 300 Sekunden. Die Expositionszeiten hängen u.a. von der Geometrie

der bestrahlten Substrate ab. Gegenstände mit ausgeprägter dreidimensionaler Charakteristik müssen gedreht werden und erfordern längere Bestrahlung. Die strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation läuft vorteilhaft im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C ab.

Bei Verwendung eines Thermoinitiators wird die Pfropfpolymerisation durch Erhitzen des vorbehandelten und gegebenenfalls mit weiterem Monomer versehenen Polymersubstrats ausgelöst. Die angewandten Temperaturen hängen von der Zerfallsrate des Thermoinitiators ab; sie müssen auf jeden Fall unterhalb der Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur des Polymersubstrats liegen. Man arbeitet im allgemeinen bei 50 bis 150°C. Sowohl bei der Variante A als auch bei der Variante B mit Aufbringen mindestens eines weiteren Monomers durch Beschichten kann man die erforderliche Temperatur elegant durch Strahlungsheizung einstellen, z.B. mit Infrarotstrahlen oder Mikrowellen. Die erforderlichen Bestrahlungszeiten lassen sich durch orientierende Versuche unschwer ermitteln; sie liegen im allgemeinen bei 1 bis 60 min.

#### 4.9 Wahlweise Nachbehandlung

Nach der Pfropfpolymerisation kann man etwaige Restmonomere durch Extraktion mit einem Lösemittel entfernen. So können hydrophile Monomere mit Wasser extrahiert werden. Weiterhin lassen sich eingeführte funktionelle Gruppen in üblicher Weise ganz oder teilweise in Derivate überführen. So kann man Carboxylgruppen zu Carboxylatgruppen neutralisieren, Carbonestergruppen zu Hydroxyl-, Carboxyl- oder Carboxylatgruppen sowie Carbonamid- oder Nitrilgruppen zu Carboxylgruppen verseifen. Weitere Derivatisierungen von erfindungsgemäß modifizierten Polymersubstraten können nach allgemeinen Verfahren (H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988, S. 260 ff) vorgenommen werden.

#### 5. Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von medizintechnischen Erzeugnissen und die so hergestellten medizintechnischen Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder daraus bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die erfindungsgemäß modifizierte Oberflächen aufweisen, vorzugsweise mit Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen, Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen enthaltenen Monomeren modifizierte Oberflächen. Medizintechnische Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Katheter, Blutbeutel, Drainagen,

Führungsdrähte und Operationsbestecke, Intraokularlinsen und Kontaktlinsen.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen und die Hygieneerzeugnisse als solche. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien für medizinische Erzeugnisse gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämmen und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneerzeugnisse fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegriffe und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, nicht aber ihren Anwendungsbereich begrenzen.

#### Beispiel 1 - Variante A / Thermisch initiierte Pfropfung

Es werden 2 g Azoisobutyronitril in 61 g Acrylsäure, 6 g Natriumstyrolsulfonat und 31 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 40°C erwärmt. In die Mischung wird ein Stück Polyamid 12-Folie mit den Maßen 5 x 8 cm für die Dauer von 30 sec eingetaucht. Die Folie wird entnommen und in eine mit Schutzgas (Stickstoff oder Argon) gefüllte Kammer gelegt, in deren Deckel eine IR-Strahlungsquelle mit einer strahlenden Fläche von 0,2 m<sup>2</sup> eingebaut ist, die einen Abstand zur vorbehandelten Folie von 20 cm aufweist. Die IR-Quelle, die eine regelbare Leistung von bis zu 3 kW besitzt, wird so eingestellt, daß die Substrattemperatur für einen Zeitraum von 30 min 100°C erreicht. Danach wird die Folie entnommen und 2 h in 500 ml entmineralisiertem Wasser von 60°C gewaschen.

#### Beispiel 2 - Variante A / Thermisch initiierte Pfropfung

Es werden 1,5 g Azoisobutyronitril in 62,5 g Acrylsäure, 6 g Natriumstyrolsulfonat und 30 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 35°C erwärmt. In die Mischung wird ein Stück Polyurethan-Folie (TECOFLEX<sup>(R)</sup> der Fa. Thermedix GmbH, Heidelberg) mit den Maßen 5 x 8 cm für die Dauer von 5 sec eingetaucht. Die Folie wird entnommen und in eine mit Schutzgas (Stickstoff oder Argon) gefüllte Kammer gelegt, in deren Deckel eine IR-Strahlungsquelle mit einer strahlenden Fläche von 0,2 m<sup>2</sup> eingebaut ist, die einen Abstand zur vorbehandelten Folie von 20 cm aufweist. Die IR-Quelle, die eine regelbare Leistung von bis zu 3 kW besitzt, wird so eingestellt, daß die Substrattemperatur für einen Zeitraum von 30 min 90°C erreicht. Danach wird die Folie entnommen und 2 h in 500 ml entmineralisiertem Wasser von 60°C gewaschen.

#### Beispiel 3 - Variante A / Thermisch initiierte Pfropfung

Es werden 1,5 g Azoisobutyronitril in 62,5 g Acrylsäure, 6 g Natriumstyrolsulfonat und 30 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 35°C erwärmt. In die Mischung wird ein handelsüblicher Katheter aus Polyurethan (TECOFLEX<sup>(R)</sup> der Fa. Thermedix GmbH, Heidelberg) für die Dauer von 5 sec eingetaucht. Um den Katheterinnenraum frei zu halten, wird dabei ein kontinuierlicher Schutzgasstrom (Stickstoff oder Argon) durch den Katheter geleitet. Der Katheter wird nach Beendigung der Vorbehandlung entnommen und in einer speziellen Apparatur, die eine thermostatisierte Stickstoffatmosphäre von 80°C enthält, für 30 min gelagert. Danach wird der Katheter entnommen und 2 h in 500 ml entmineralisiertem Wasser von 60°C gewaschen.

#### Beispiel 4 - Variante A / Thermisch initiierte Pfropfung

Es werden 1,5 g Azoisobutyronitril in 62,5 g Acrylsäure, 6 g Natriumstyrolsulfonat und 30 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 35°C erwärmt. In die Mischung wird ein handelsüblicher Katheter aus Polyurethan (TECOFLEX<sup>(R)</sup> der Fa. Thermedix GmbH, Heidelberg) für die Dauer von 5 sec eingetaucht. Um den Katheterinnenraum frei zu halten, wird dabei ein kontinuierlicher Schutzgasstrom (Stickstoff oder Argon) durch den Katheter geleitet. Der Katheter wird nach Beendigung der Vorbehandlung entnommen und für 10 sec in entmineralisiertes Wasser von 25°C getaucht, wobei weiterhin Schutzgas durchgeleitet wird. Im Anschluß wird der Katheter in einer speziellen Apparatur, die eine thermostatisierte Stickstoffatmosphäre von 80°C enthält, für 30 min gelagert. Danach wird der Katheter entnommen und 2 h in 1000 ml entmineralisiertem Wasser von 60°C gewaschen.

#### Beispiel 5 - Variante A / Thermisch initiierte Pfropfung

Es werden 0,5 g Azoisobutyronitril in 58 g Acrylsäure, 2 g Natriumstyrolsulfonat und 39,5 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 35°C erwärmt und für 10 sec durch das Lumen eines handelsüblichen Katheters aus Polyurethan (TECOFLEX<sup>(R)</sup> der Fa. THERMEDIX GmbH, Heidelberg) geleitet (Durchflußrate 0,2 ml/sec). Danach wird das Lumen mit Stickstoff freigeblasen. Der Katheter wird nach Beendigung der Vorbehandlung in einen Mikrowellenofen gehängt, dessen Innenraum mit Schutzgas (Stickstoff oder Argon) gefüllt ist. Die Pfropfung erfolgt durch 5-minütige Mikrowellenbestrahlung (2,45 GHz). Danach wird der Katheter entnommen, und das Lumen werden 2 h mit entmineralisiertem Wasser von 60°C durchgespült.



### Beispiel 6 - Variante A / Thermisch initiierte Pfropfung

Es werden 0,5 g Azoisobutyronitril in 58 g Acrylsäure, 2 g Natriumstyrolsulfonat und 39,5 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 35°C erwärmt und für 10 sec durch das Lumen eines handelsüblichen Katheters aus Polyurethan (TECOFLEX<sup>(R)</sup> der Fa. THERMEDIX GmbH, Heidelberg) geleitet (Durchflußrate 0,2 ml/sec). Unmittelbar danach wird 5 sec lang entmineralisiertes Wasser von 25°C durch das Lumen des Katheters geleitet. Danach wird das Lumen mit Stickstoff freigeblasen. Der Katheter wird nach Beendigung der Vorbehandlung in einen Mikrowellenofen gehängt, dessen Innenraum mit Schutzgas (Stickstoff oder Argon) gefüllt ist. Die Pfropfung erfolgt durch 5-minütige Mikrowellenbestrahlung (2,45 GHz). Danach wird der Katheter entnommen, und die Lumen werden 2 h mit entmineralisiertem Wasser von 60°C durchgespült.

### Beispiel 7 - Variante B / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 40 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in 60 g Acrylsäure gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 60°C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück Polyamid 12-Folie von 5 x 8 cm für die Dauer von 15 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im Anschluß entnommen und unter Argon als Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung aus 9 g Acrylsäure, 11 g Natriumstyrolsulfonat und 80 g entmineralisiertem Wasser überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 60 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser bei 50°C gewaschen.

### Beispiel 8 - Variante B / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 40 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in 60 g Acrylsäure gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 60°C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück Polyamid 12-Folie von 5 x 8 cm für die Dauer von 15 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im Anschluß entnommen, getrocknet und unter Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung aus 50 g t-Butylaminoethylmethacrylat und 50 g n-Hexan überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der

Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 300 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser bei 50°C gewaschen.

### Beispiel 9 - Variante B / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 20 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in einer Mischung aus 30 g Acrylsäure und 16 g entmineralisiertem Wasser gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 35°C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück Polyurethanfolie (Tecoflex<sup>(R)</sup>) von 5 x 8 cm für die Dauer von 15 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im Anschluß entnommen und unter Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung aus 5,85 g Acrylsäure, 4,2 g Natriumstyrolsulfonat und 90 g entmineralisiertem Wasser überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 120 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser bei 50°C gewaschen.

### Beispiel 10 - Variante B / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 20 g Benzoinmethylether in 20 g Aceton gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 50°C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück Polyurethanfolie (Pellethane<sup>(R)</sup>) von 5 x 8 cm für die Dauer von 30 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im Anschluß entnommen, getrocknet und unter Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung aus 50 g t-Butylaminoethylmethacrylat und 50 g n-Hexan überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 300 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser bei 50°C gewaschen.

### Beispiel 11 - Variante B / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 40 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in 60 g Acrylsäure gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 60°C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück Polyamid 12-Folie von 5 x 8 cm für die Dauer von 15 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im

Anschluß entnommen und unter Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Daraufhin wird die Folie mit einem Pinsel bestrichen, der zuvor in 20 ml einer Mischung aus 14 g Acrylsäure, 6 g Natriumstyrolsulfonat und 80 g entmineralisiertem Wasser getaucht wurde. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 60 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser bei 50 °C gewaschen.

#### Beispiel 12 - Variante B / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 40 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in 60 g Acrylsäure gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 60 °C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück Polyamid 12-Folie von 5 x 8 cm für die Dauer von 15 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im Anschluß entnommen, mit 5 ml einer Mischung aus 12 g Acrylsäure, 8 g Natriumstyrolsulfonat und 80 g entmineralisiertem Wasser besprüht und unter Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 60 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser bei 50 °C gewaschen.

#### Beispiel 13 - Variante B / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 5 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in 60 g Acrylsäure und 35 g Wasser gelöst. In die auf 35°C erwärmte Mischung wird ein handelsüblicher Katheter aus Polyurethan (Tecoflex<sup>(R)</sup>) für die Dauer von 5 Sekunden getaucht. Um die Katheterlumina freizuhalten, wird während des Eintauchens ein kontinuierlicher Schutzgasstrom (Stickstoff) durch den Katheter geleitet. Der Katheter wird nach Beendigung dieser Vorbehandlung entnommen und mittels einer speziellen Apparatur, die eine Drehung des Katheters während der Belichtung ermöglicht, in die Bestrahlungsröhre gehängt. Es wird eine Beschichtungslösung aus 2,9 g Acrylsäure, 2,1 g Natriumstyrolsulfonat und 95 g Wasser in die Apparatur eingefüllt, wobei wiederum Schutzgas durch den Katheter geleitet wird. Der Abstand zu der Excimer-Bestrahlungseinheit der Fa. Heraeus, die UV-Licht der Wellenlänge 308 nm abstrahlt, beträgt 5 cm. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungszeit beträgt 240 sec, wobei der Katheter 60 mal pro Minute um seine Längsachse gedreht wird. Danach wird der

Katheter entnommen und dreimal jeweils 2 Stunden in entmineralisiertem Wasser von 50°C gewaschen.

#### Beispiel 14 - Variante A / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 40 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in 60 g Acrylsäure gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 60 °C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück Polyamid 12-Folie von 5 x 8 cm für die Dauer von 15 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im Anschluß entnommen und unter Argon oder Stickstoff als Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimer-Bestrahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1.000 Watt) gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Bestrahlungszeit beträgt 40 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal jeweils 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser gewaschen.

#### Beispiel 15 - Variante A / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 5 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in einer Mischung aus 60 g Acrylsäure und 35 g entmineralisiertem Wasser gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 35°C erwärmt. In diese Mischung wird ein Stück einer Polyurethan-Folie (Tecoflex<sup>(R)</sup>) von 5 x 8 cm für die Dauer von 5 Sekunden eingetaucht. Die Folie wird im Anschluß entnommen und unter Argon oder Stickstoff als Schutzgas in eine Bestrahlungskammer mit Quarzglasabdeckung gelegt. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimer-Bestrahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1.000 Watt) gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Bestrahlungszeit beträgt 60 Sekunden. Die Folie wird anschließend entnommen und 6 mal jeweils 3 Stunden in 300 ml entmineralisiertem Wasser gewaschen.

#### Beispiel 16 - Variante A / Strahlungsinduzierte Pfropfung

Es werden 5 g 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in einer Mischung aus 60 g Acrylsäure und 35 g entmineralisiertem Wasser gelöst. Die Mischung wird anschließend auf 35°C erwärmt. In diese Mischung wird ein Polyurethanschlauch (Tecoflex<sup>(R)</sup>) mit einer Länge von 15 cm und einem Durchmesser von 0,4 cm für die Dauer von 5 Sekunden eingetaucht. Der Schlauch wird danach entnommen und mittels einer speziellen Apparatur, die eine Drehung des Schlauches im Verlauf der Bestrahlung ermöglicht, in eine Bestrahlungsröhre gehängt, die mit Argon oder Stickstoff beflutet wird. Der

Abstand zur Excimer-Bestrahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1.000 Watt, 308 nm) beträgt 3 cm. Die Bestrahlung wird gestartet, die Bestrahlungszeit beträgt 180 sec. Der Schlauch wird im Anschluß entnommen und dreimal jeweils 2 Stunden in 1.000 ml entmineralisiertem Wasser von 50°C gewaschen.

#### Beispiel 17 - Variante A / Strahlungsinduzierte Pfropfung

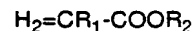
Es werden 5 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon in einer Mischung aus 60 g Acrylsäure, 6 g Natriumstyrolsulfonat und 29 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird anschließend auf 35°C erwärmt. In diese Mischung wird ein handelsüblicher Katheter aus Polyurethan (Teoflex<sup>(R)</sup>) für die Dauer von 5 sec eingetaucht. Um den Katheterinnenraum im Verlauf der Vorbehandlung freizuhalten, wird ein kontinuierlicher Schutzgasstrom (Stickstoff oder Argon) durch das Katheterlumen geleitet. Der Katheter wird nach Beendigung der Vorbehandlung entnommen und mittels einer speziellen Apparatur, die eine Drehung des Katheters im Verlauf der Bestrahlung ermöglicht, in eine Bestrahlungsröhre gehängt. Es wird weiter Schutzgas durch das Katheterlumen geleitet. Der Abstand zur Excimer-Bestrahlungseinheit der Fa. Heraeus (Nennleistung 1.000 Watt, 308 nm) beträgt 3 cm. Die Bestrahlung wird gestartet, die Bestrahlungszeit beträgt 180 sec. Der Katheter wird im Anschluß entnommen und dreimal jeweils 2 Stunden in 1.000 ml entmineralisiertem Wasser von 50°C gewaschen.

#### Patentansprüche

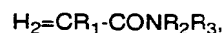
1. Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymer substraten mittels durch elektromagnetische Strahlung oder thermisch induzierter Pfropfpolymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer substrat vor der Pfropfung mit einem Photoinitiator oder einem Thermoinitiator und dem mindestens einen aliphatisch ungesättigten Monomer vorbehandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfung unmittelbar nach der Vorbehandlung erfolgt und nur das zur Vorbehandlung eingesetzte Monomer pfropfpolymerisiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf das vorbehandelte Polymer substrat mindestens ein weiteres Monomer aufgebracht wird, das mit dem zur Vorbehandlung eingesetzten Monomer identisch oder von ihm verschieden sein kann, und dann das zur Vorbehandlung eingesetzte sowie das nachträglich aufgebrachte Monomer gemeinsam pfropfpolymerisiert werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer substrat aus einem Polyamid, Polyurethan, Polyetherblockamid, Polyesteramid oder -imid, PVC, Polysiloxan, Polymethacrylat oder Polyterephthalat besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Monomer für die Vorbehandlung und gegebenenfalls das mindestens eine weitere aufgebrachte Monomer gleich oder verschieden und Acryl- oder Methacrylverbindungen der allgemeinen Formel



oder Acrylamide und Methacrylamide der allgemeinen Formel

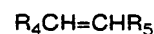


sind, wobei

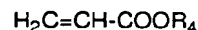
R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder einen solchen Kohlenwasserstoffrest, der durch Carboxylgruppen, Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen, Alkylaminogruppen, Alkoxygruppen, Halogene, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Dialkylaminogruppen, Phosphatgruppen, Phosphonatgruppen, Sulfatgruppen, Carboxamidogruppen, Sulfonamidogruppen, Phosphonamidogruppen oder Kombinationen dieser Gruppen derivatisiert ist, bezeichnen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Monomer für die Vorbehandlung und gegebenenfalls das mindestens eine weitere aufgebrachte Monomer gleich oder verschieden und Vinylverbindungen der allgemeinen Formeln



oder



oder Malein- und Fumarsäurederivate der allgemeinen Formel

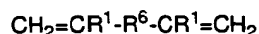


sind, wobei die Substituenten

$R_4$  gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aromatischen Rest oder eine Methylgruppe bezeichnen oder die gleiche Bedeutung wie  $R_2$  in Anspruch 5 haben und  $R_5$  für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Hydroxylgruppe steht, dieselbe Bedeutung wie  $R_2$  hat oder eine Ethergruppe der Formel  $-OR_2$ , in der  $R_2$  wie in Anspruch 5 definiert ist, bezeichnet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen, Hydroxylgruppen, Amino- oder Ammoniumgruppen und/oder Phosphatgruppen enthaltende Monomere sind

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere mit zwei olefinischen Doppelbindungen der allgemeinen Formel



in der  $R^6$  einen zweiwertigen organischen Rest bezeichnet und  $R^1$  die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat, in Verbindung mit monoolefinischen Monomeren einsetzt, wodurch vernetzte Pfropfcopolymere entstehen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymersubstrat mit einer Mischung vorbehandelt, die zumindest im wesentlichen aus dem Photoinitiator oder dem Thermoinitiator sowie mindestens einem Monomer besteht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bis zu 80 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung einer inerten Lösemittels enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Photoinitiator ein Benzoin, Benzoinderivat, Benzilketol oder  $\alpha$ -Hydroxyketon verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Thermoinitiator eine Azoverbindung oder eine Peroxoverbindung verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das vorbehandelte Substrat bei der Pfropfpolymerisation in Kon-

takt mit mindestens einem weiteren flüssigen Monomer  $r$  oder mit einer Lösung mindestens eines weiteren Monomers ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das vorbehandelte Polymersubstrat bei der Pfropfpolymerisation in das flüssige Monomer oder eine Lösung des flüssigen Monomers getaucht ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das vorbehandelte Polymersubstrat bei der Pfropfpolymerisation mit dem flüssigen Monomer oder einer Lösung des flüssigen Monomers beschichtet ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung 200 bis 400 nm beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfung bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C initiiert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfung durch Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung initiiert wird.

19. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von medizintechnischen Erzeugnissen.

20. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen.

21. Medizintechnische Erzeugnisse, die ein gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 modifiziertes Polymersubstrat enthalten oder daraus bestehen.

22. Hygieneerzeugnisse, die ein gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 modifiziertes Polymersubstrat enthalten oder daraus bestehen.